

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-286637

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

C09D 11/00  
 B41J 2/01  
 B41M 5/00  
 // C09B 55/00  
 C09B 69/10

(21)Application number : 11-025130

(71)Applicant : AGFA GEVAERT AG

(22)Date of filing : 02.02.1999

(72)Inventor : HELLING GUENTER DR  
HERRMANN STEFAN DR

(30)Priority

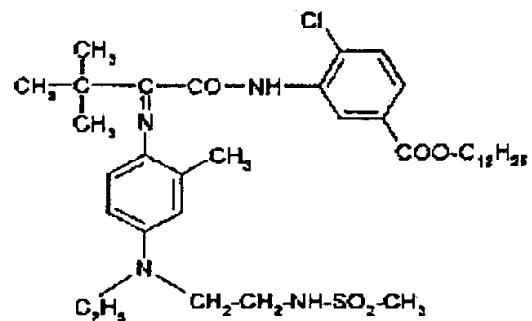
Priority number : 98 19804123 Priority date : 03.02.1998 Priority country : DE

## (54) INK JET INK

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ink which can give an image having a high gloss and excellent resistance to smearing and water by using a dispersion of polymer particles containing an ionically modified pigment.

**SOLUTION:** This ink comprises a dispersion of particles of an ionically modified polymer which is an ionomeric polyadduct or polycondensate containing a pigment and having, desirably, 4–180 milliequivalents/100 g of ionic groups or groups convertible thereinto. This is obtained by combining a dispersion of an ionically modified polymer obtained by reacting an NCO-containing prepolymer obtained from hexanediol/neopentyl glycol polyadipate and 1,6-diisocyanatohexane with sodium 2-aminoethyl- $\beta$ -aminopropionate with a yellow pigment of the formula to form a pigment latex, adding an organic solvent such as diethylene glycol, a nonionic surfactant, and deionized water to the latex, and agitating the resulting mixture in an ultrasonic bath.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 11-286637

(43) 公開日 平成 11 年 (1999) 10 月 19 日

(51) Int. Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
	C09D 11/00		C09D 11/00	
	B41J 2/01		B41M 5/00	E
	B41M 5/00		C09B 55/00	B
// C09B 55/00			69/10	
69/10			B41J 3/04	101 Y
				審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平 11-25130
(22) 出願日	平成 11 年 (1999) 2 月 2 日
(31) 優先権主張番号	19804123.3
(32) 優先日	1998 年 2 月 3 日
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(71) 出願人	390023618 AGFA-GEVAERT AKTIEN GESELLSCHAFT ドイツ連邦共和国デ-51373 レーフェ ルクーゼン・カイザービルヘルム-アレ ー (番地なし)
(72) 発明者	ギュンター・ヘリング ドイツ 51519 オーデンタール・インデ アヒルトシャイト 16
(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インキジェットインキ

(57) 【要約】

【課題】 高い光沢ならびに汚れ及び水に対する優れた抵抗性ならびに高い光安定性及び暗所安定性を有する印刷画像を与えるインキジェット印刷法のためのインキを提供すること。

【解決手段】 色素が配合されたイオン的に修飾されたポリマーの粒子の分散液から成るインキジェットインキは、向上した汚れ抵抗性において傑出している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン的に修飾された色素配合ポリマーの粒子の分散液から成ることを特徴とするインキジェットインキ。

【請求項2】 イオン的に修飾された色素配合ポリマーの粒子の分散液でコーティングされた支持体材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインキジェット画像の形成のためのインキに関し、それは画像通りに変調された微細なジェットとして適当な記録材料上に噴射される。記録材料は透明、半透明又は不透明支持体及びその上に位置する受像層から成る。

## 【0002】

【従来技術及びその課題】 インキジェット法は既知である（例えばChemistry & Technology of Printing & Imaging Systems, editor Peter Gregory, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, 1996, pp. 113-138のR. W. Kenyonによる章, "Ink jet printing" 及びそこに引用されて入る文献を参照されたい）。

【0003】 インキジェット画像に伴う1つの問題は安定性及び汚れ（smudge）抵抗性である。

【0004】 EP 672 538から、耐水性及び汚れ抵抗性インキジェットプリントの作製のために基質コーティング組成物に反応性成分を加えることが既知である。統いて画像を照射すると、これらの添加物はコーティング組成物を架橋させ、前にこれらの結合剤中に転移されている色素の汚れ抵抗性を向上させる。

【0005】 この方法の欠点は、印刷操作の後にUV光を用いる照射などのさらに別の経費のかかる処理段階が必要なことである。さらに、例えば光開始剤などのさらなる添加剤を加えることが必要であり、それは保存すると黄色くなり、画像の白を魅力的でなくする傾向を有する。さらに、UV光を用いる短時間の照射はプリントの洗い出しにおいて所望の向上をもたらさない。

【0006】 本発明の基礎となる目的は、特別な準備のない種々の基質上に高い光沢ならびに汚れ及び水に対する優れた抵抗性ならびに高い光及び暗所（dark）安定性を有する印刷画像を与えるインキジェット印刷法のためのインキを提供することである。

【0007】 さらに、耐水性を向上させるためあるいは天候にさらされる用途のために、例えばResearch Disclosure (RD) 30 887 (1989) に記載されて入るような水中に不溶性の疎水性色素を用いることが既知である。不利なことに、これらの色素は水性インキを製造するために分散されねばならず、通常の水性分散液は過度に大きな粒子を有し、

印刷の後に過度に広い吸収線を示し、結局劣った色再現を示す。

【0008】 DE 28 45 375から、ビニルポリマーラテックスに色素を含浸させ、インキジェット法のためにそれらを用いることが既知である。含浸されたラテックス粒子の低いコロイド安定性及びノズルを目詰まりさせる傾向がこの方法の欠点である。

【0009】 さらなる目的はこのノズルの目詰まりを避けることである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 今回、色素が配合されたイオン的に修飾されたポリマーの分散液から成るインキが上記の要求を満たすことが見いだされた。

【0011】 イオン的に修飾されたポリマーは好ましくはイオノマー性付加重合又は重縮合生成物である。

【0012】 本発明に従って用いられるイオノマー性付加重合もしくは重縮合生成物の各100gが4~180ミリ当量、好ましくは4~100ミリ当量のイオン性基もしくはイオン性基に転換可能な基及び場合により1~

20 20重量%のポリエーテル鎖内に挿入された式-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-のアルキレンオキシド単位を含有し、ポリエーテル鎖は横の位置にあるか又は主鎖中に含まれていることができる。

【0013】 本発明に従って有用なイオノマー性付加重合もしくは重縮合生成物（下記においては「イオノマー性生成物」と呼ぶ）の中には、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート、ポリアセタール又はポリエーテル、ならびにさらに2つもしくはそれ以上のポリマーの型に同時に属するイオノマー性生成物、例えばポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルポリウレアが含まれる。

【0014】 本発明に従って用いることができるイオノマー性生成物はそれ自体既知であり、例えばAngewandte Makromolekulare Chemie 26 (1972), pp. 45-106; Angewandte Makromolekulare Chemie 82 (1979) pp. 53以下; J. Oil. Col. Chem. Assoc. 53 (1970), p. 363に記載されて入る。適したイオノマー性生成物のさらに別の記載はドイツ特許公開出願(DE-A-26 37 690, 26 42 973, 26 51 505, 26 51 506, 26 59 617, 27 29 245, 27 30 514, 27 32 131, 27 34 576及び27 11

148に見いだすことができる。

【0015】 イオン性基を有するイオノマー性生成物が好ましい。本発明の方法に特に適したイオノマー性生成物はDE-B2-1 472 746に記載されている。これらのイオノマー性生成物は2つもしくはそれ以

上の反応性水素原子を有し、300～10000の分子量を有する化合物、ポリイソシアナート及び場合により反応性水素原子を有する連鎖延長剤から得られるポリウレタンに基づいている。これらのポリウレタンの製造の間もしくはその後、まだその中に存在するイソシアナートは少なくとも1つの活性水素及び少なくとも1つの塩基又は塩形成することができる基を有する化合物と反応する。塩形成することができる基を有する化合物が用いられる場合、得られるアニオン性ポリウレタンは統いて少なくとも部分的に、それ自体既知の方法で塩の形態に転換される。

【0016】「塩-様基」という用語は好ましくは以下の基： $-SO_2^-$ 、 $-COO^-$ を意味すると理解される。

【0017】アニオン性ポリウレタンの製造のために適した出発成分は例えば下記の化合物である。

#### 【0018】I. 活性水素原子を有する化合物

これらの化合物は実質的に直鎖状であり、約300～10000、好ましくは500～4000の分子量を有する。それ自体既知の化合物は末端ヒドロキシル及び/又はアミノ基を有する。ポリエステル、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリアミド及びポリエステルアミドなどのポリヒドロキシル化合物が好ましい。これらの化合物のヒドロキシル価は約370～10、特に225～28である。

【0019】挙げができるポリエーテルは、例えばエレチンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブチレンオキシドの重合生成物及びそれらの共-もしくはグラフト重合生成物ならびに多価アルコールもしくはその混合物の縮合生成物及び多価アルコールのアルコキシル化により得られる生成物である。

【0020】考慮することができるポリアセタールは、例えばヘキサンジオールとホルムアルデヒドから製造することができる化合物である。適したポリエステル、ポリエステルアミド及びポリアミドは、多塩基性飽和カルボン酸及び多価飽和アルコール、アミノアルコール、ジアミン及びその混合物から得られる主に直鎖状の縮合生成物である。

【0021】すでにウレタン又はウレア基を含有しているポリヒドロキシル化合物ならびに場合により修飾されていることができる天然のポリオール、例えばヒマシ油又は炭水化物も用いることができる。

【0022】該方法の生成物の親油性又は疎水性及び機械的性質はもちろん種々のポリヒドロキシル化合物の混合物を用いることにより変えることができる。

#### 【0023】II. ポリイソシアナート

適したポリイソシアナートは、例えば1,5-ナフタレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアナート、ジ-及びテトラアルキルジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-ジベンジルジイソシ

アナート、1,3-フェニレンジイソシアナート、1,4-フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナートの異性体、場合によりブレンドされていることができる好ましくは脂肪族のジイソシアナート、1,4-ブタンジイソシアナート、1,6-ヘキサンジイソシアナート、ジクロヘキシルメタンジイソシアナート、1,4-シクロヘキサンジイソシアナート及びイソホロンジイソシアナートなどのいずれの芳香族及び脂肪族ジイソシアナートであることもできる。

#### 10 【0024】III. 連鎖延長剤

反応性水素原子を有する連鎖延長剤には次のものが含まれる：

1. 通常のグリコール類、例えばエレチングリコール又はエレチングリコールの縮合生成物、ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン；

2. 脂肪族、環状脂肪族及び芳香族ジアミン、例えばエレチジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシルジアミン、ベンジジン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンの異性体、ヒドラジン、アンモニア；

3. アミノアルコール類、例えばエタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン；

4. 多官能基性アミン又はヒドロキシル化合物、例えばジエチントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ベンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、グリセロール、ベンタエリトリトール、1,3-ジアミノイソプロパノール、1,2-ジアミノプロパノール、モノ-オキシアルキル化ポリアミン類、例えばN-オキシエチルエチレンジアミン、N-オキシエチルヒドラジン、N-オキシエチルヘキサメチレンジアミン；

5. 水。

#### 【0025】IV. 塩形成することができる化合物

1. すでに形成された酸基を有する化合物

a) ヒドロキシ酸、例えばグリセリン酸、乳酸、トリクロロ乳酸、リンゴ酸、ジオキシマレイン酸、ジオキシフルマル酸、酒石酸、ジオキシ酒石酸、クエン酸、ジメチロールプロピオン酸及びジメチロール酪酸、脂肪族、環状脂肪族、芳香族及び複素環式モノー及びジアミノカルボン酸、例えばグリシン、 $\alpha$ -及び $\beta$ -アラニン、6-アミノカプロン酸、4-アミノ酪酸、異性体モノー及びジアミノ安息香酸、異性体モノー及びジアミノナフト酸；

b) ヒドロキシ-及びカルボキシルホン酸：1-ヒドロキシエタンスルホン酸、2-フェノールスルホン酸、3-フェノールスルホン酸、4-フェノールスルホン酸、2,4-フェノールスルホン酸、スルホ酢酸、m-スルホ安息香酸、p-スルホ安息香酸、1-安息香酸

3. 5-ジスルホン酸、2-クロロ-1-安息香酸4-スルホン酸、2-ヒドロキシ-1-安息香酸5-スルホン酸、1-ナフトールスルホン酸、1-ナフトールジスルホン酸、8-クロロ-1-ナフトールジスルホン酸、1-ナフトールジスルホン酸、8-クロロ-1-ナフトールジスルホン酸、1-ナフトールトリスルホン酸、2-ナフトール-1-スルホン酸及び2-ナフトールトリスルホン酸：

c) アミノスルホン酸；アミドスルホン酸、ヒドロキシアミノモノスルホン酸、ヒドラジンジスルホン酸、スルファニル酸、N-フェニルアミノメタンスルホン酸、4, 6-ジクロロアニリン-2-スルホン酸、1, 3-フェニレンジアミン-4, 6-ジスルホン酸、1-ナフチレンアミンスルホン酸、2-ナフチルアミンスルホン酸、ナフチルアミンジスルホン酸、ナフチルアミントリスルホン酸、4, 4'-ジ-(p-アミノベンゾイルアミノ)-ジフェニルウレア-3, 3'-ジスルホン酸、フェニルヒドラジン-2, 5-ジスルホン酸、タウリン、メチルタウリン、ブチルタウリン、3-アミノ-1-安息香酸5-スルホン酸、3-アミノトルエン-N-メタンスルホン酸、4, 6-ジアミノベンゼン-1, 3-ジスルホン酸、2, 4-ジアミノ-5-トルエンスルホン酸、4, 4'-ジアミノジフェニル-2, 2'-ジスルホン酸、2-アミノフェノール-4-スルホン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル2-スルホン酸、2-アミノアニソール-N-メタンスルホン酸、2-アミノジフェニルアミノスルホン酸、エチレングリコールスルホン酸、2, 4-ジアミノベンゼンスルホン酸、N-スルホナトエチルエチレンアミン：

d) やはりヒドロキシ-及びアミノカルボン酸及びースルホン酸、ポリカルボン酸及びースルホン酸の中に含まれるのは、(場合によりけん化されていることができる)不飽和酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸及び不飽和ニトリル類、例えばアクリロニトリルの、環状ジカルボン酸無水物、例えばマイレン酸、フタル酸、コハク酸の、スルホカルボン酸無水物、例えばスルホ酢酸、O-スルホ安息香無水物の、ラクトン、例えばβ-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトンの付加生成物、オレフィンと三酸化硫黄との反応生成物、例えばカルビルサルフェートの、エポキシカルボン酸及びースルホン酸、例えばグリシドール酸、2, 3-エポキシプロパンスルホン酸の、スルトン、例えば1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタジスルトン、1, 8-ナフチルスルトンの、環状サルフェート、例えばグリコールサルフェートの、ジスルホン酸無水物、例えばベンゼン-1, 2-ジスルホン酸無水物の脂肪族及び芳香族アミン、例えば1, 2-エチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、異性体フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンヘンタミン上への付加生

成物、ならびに亜硫酸水素ナトリウムのオレフィン性不飽和化合物、例えばアリルアルコール、マレイン酸、マレイン酸ビス-エチレン及びビス-プロピレングリコールエステルへの付加生成物である；

e) ヒドラジンカルボン酸。

2. 塩-様基又は閉環の後に塩形成することができる基を有する3~7個の環メンバーを有する反応性化合物：

a) ジカルボン酸無水物、例えばコハク酸無水物、マレイン酸無水物、場合により水素化されていることができるフタル酸無水物；

b) テトラカルボン酸二無水物、例えば1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物；

c) ジスルホン酸無水物、例えばベンゼン-1, 2-ジスルホン酸無水物；

d) スルホカルボン酸無水物、例えばスルホ酢酸無水物、O-スルホ安息香酸無水物；

e) スルトン類、例えば1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタジスルトン、1, 8-ナフトスルトン；

f) ラクトン類、例えばβ-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン；

g) 場合によりそのアルカリ金属塩の形態であることができるエポキシカルボン酸、例えばグリシドール酸；

h) 場合によりそのアルカリ金属塩の形態であることができるエポキシスルホン酸、例えば2, 3-エポキシプロパン-1-スルホン酸ならびにエポキシアルデヒドとアルカリ亜硫酸水素塩の付加生成物、例えばグリシドアルデヒドの重亜硫酸塩化合物。

【0026】上記の酸基は通常の方法で、下記の化合物との反応により塩の形態に転換することができる：無機塩基、塩基的に反応する化合物もしくは塩基-脱離化合物、例えば1官能基性金属ヒドロキシド、炭酸塩及び酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム。ならびに有機塩基、例えばtert.アミン類、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノプロパノール、アンモニアなど。

【0027】さらに別の適した合成成分は、例えばポリエーテル鎖内に挿入されたエチレンオキシド単位を有する1-もしくは2価アルコールである。

【0028】そのような1官能基性非イオン性親水性ポリエーテルが用いられる場合、2官能基より多い官能基性である合成成分も用いることにより、早期の連鎖停止を妨げるのが多くの場合に有利であり得る。上記の一般式の1官能基性ポリエーテルは例えばU.S特許3 905 929、4 190 566又は4 237 264に記載されているようなそれ自体既知の方法を用いて製造される。

【0029】そのような合成成分は、本発明に従って用いられるべきポリウレタンに追加の局部的親水化、電解

質安定性、凍結安定性及び向上した滑り性を与える。

【0030】ポリイソシアナートの量は好ましくはイソシアナート基と反応することができるすべての基が反応するように選ばれる。

【0031】反応は場合によりさらに溶媒を用いて行われ、その場合好ましくは120℃未満の沸点を有し、場合によりある割合の水も含有することができる低沸点溶媒、例えばアセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサンが適している。水を、場合により有機溶媒を加えずに、無機塩基ならびに少なくとも1つのイソシアナートー反応性水素及び少なくとも1つの塩-様基もしくは塩形成することができる基を有する化合物のための溶媒として用いることができる。

【0032】主に直鎖状の高分子量ポリウレタンは一般に上記の極性溶媒中で透明からわずかに乳光性の溶液の形態をとる。その固体含有率はイオン性ポリウレタンの約5～50重量%である。ポリエステルポリウレタン又はポリエーテルポリウレタンが好適に用いられる。

【0033】以下の例は本発明に従って用いられるイオノマー性生成物のための製造法を例示することを目的とする。

#### ポリマー1

アジピン酸と1, 4-ブタンジオール(脱水)から製造される800g(0. 356モル)のポリエステル及び95g(0. 546モル)の2, 4-トリレンジイソシアナートから75～85℃において1. 5時間でNCOプレポリマー(1. 78%NCO)を製造する。熱時にプレポリマーを1060gのテトラヒドロフランに溶解し、50℃において100mlの水中のN-スルホナトエチルエレンジアミンのナトリウム塩の53g(0. 13モル)の水溶液の溶液と合わせる。5分後、急激な粘度の上昇のために混合物をさらに500gのテトラヒドロフランと合わせる。以下の特性データを有する透明なポリウレタンポリウレア溶液が得られる：

固体含有率：35. 3%

粘度(24℃)：1000mPa·s

テトラヒドロフランを用いて30%に調節された溶液の試料の粘度(24℃)：400mPa·s

スルホナト基含有率：14. 1ミリ当量/100g

#### ポリマー2

溶媒としてテトラヒドロフランの代わりにアセトンを用いる以外はポリマー1の場合に記載したと同じ方法を用いる。1060gのアセトン及び42. 5(0. 104モル)のN-スルホナトエチルエレンジアミンのナトリウム塩の水溶液を用い、43. 6%の固体含有率及び5700mPa's(24℃)の粘度を有する透明なポリウレタンポリウレア溶液が得られる。30%の固体含有率に調節された溶液は300mPa's(24℃)の粘度を有する。スルホナト基含有率は14. 1ミリ当量

/100gである。

#### ポリマー3

アジピン酸及び1, 4-ブタンジオール(脱水)から製造される400g(0. 178g)のポリエステルならびに47. 5g(0. 273モル)のトリレンジイソシアナート(65: 35の異性体混合物)から、ポリマー1の場合に記載した通りにNCOプレポリマー(NCO=1. 68%)を製造する。熱時にプレポリマーを980gのアセトンに溶解し、50℃において42. 5g

(0. 104モル)のN-スルホナトエチルエレンジアミンのナトリウム塩及び75mlの水から調製される水溶液と合わせる。わずかに黄色のポリウレタンウレアの溶液が得られる。

固体含有率：30. 0%

粘度(23℃)：2200mPa·s

スルホナト基含有率：22. 2ミリ当量/100g

#### ポリマー4

ビスフェノールA及びプロピレンオキシドに基づく550g(1. 0モル)のポリエーテルならびにフタル酸、

20 アジピン酸及びエチレングリコール(すべて脱水)から製造される140g(0. 08モル)のポリエステルならびにブタンジオールと重亜硫酸ナトリウムのプロポキシル化付加生成物のトルエン中の70%溶液の145g(0. 239モル)及び315g(1. 875モル)の1, 6-ジイソシアナートヘキサンから、100℃において6. 5時間でNCOプレポリマー(4. 11%NCO)を製造する。プレポリマーを77g(1. 283モル)のウレアと合わせ、短時間135℃に加热し、IRスペクトルからNCOが検出できなくなるまで130℃で搅拌する。冷却しながら、混合物を次いで最初に290mlの水及びその後290mlの水及び次いで1582gのアセトンと合わせる。アセトン中の透明でわずかに黄色のポリウレタンポリウレアの溶液が得られる。

固体含有率：40%

粘度(23℃)：60mPa·s

スルホナト基含有率：19ミリ当量/100g

#### ポリマー5

ビスフェノールA及びプロピレンオキシドに基づく2200g(4. 0モル)のポリエーテルならびにn-ブタノール、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドから

40 製造される115g(0. 053モル)の1官能基性ポリエーテルを脱水し、ポリマー4の記載からのナトリウム塩のトルエン中の70%溶液の160g(0. 113モル)と合わせる。次いで混合物を60℃において1096g(6. 30モル)のトリレンジイソシアナート(80: 20の異性体混合物、20mgの塩化水素で不活性化)と合わせる。冷却にもかかわらず温度は60℃に上昇する。80℃で5時間搅拌を続け(NCO=4. 95%)、アセトンを用いて混合物を70%の固体含有率に調節し、152g(1. 350モル)のアセトンヶ

タジンと反応させる。

【0034】次いでこの溶液の900gを733mlのアセトン及び95mlの水と合わせ、室温で終夜攪拌する。透明なポリウレタンポリウレア溶液が得られる。

固体含有率：36.5%

粘度：19000mPa·s

スルホナト基含有率：7.5ミリ当量／100g

アセトンを用いる希釈により30%の固体含有率に調節された溶液は3000cpの粘度を有する。

#### ポリマー6

407.4g(0.2396モル)のヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールポリアジペートを水流真空下で120℃において脱水する。該物質を77.7g

(0.4625モル)の1,6-ジイソシアナートヘキサンと70～80℃において合わせ、100℃でさらに1.5時間攪拌する。プレポリマーは3.4%のNCO含有率を有する。アセトン中で33%に調節した後、溶液を50℃において75.0g(0.1924モル)の2-アミノエチル-β-アミノプロピオン酸ナトリウム塩(水中で39.5%)と合わせ、7分後、1160mlの完全に脱イオン化された水を用いて分散させる。水流真空下の蒸発によりアセトンを除去すると、非常に微細な分散液が得られる。

データ : %COO : 1.6

%固体: 30

pH: 7.6

粒度: 60nm

#### ポリマー7

650g(0.3824モル)のヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールポリアジペート及びn-ブタノール上で開始された分子量が2150のポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン(80:20)ポリエーテルの21gを水流真空下で120℃において脱水する。60℃に冷却した後、該物質を125.6g(0.7475モル)の1,6-ジイソシアナートヘキサンと合わせ、混合物を100℃に加熱し、この温度で90分間攪拌する。温度を60℃に下げ、反応生成物を530gのアセトンに溶解する。新しい60%溶液は3.1重量%のNCOを含有している。

【0035】水に不溶性の色素及びイオノマー性生成物の水-混和性低沸点溶媒もしくは溶媒／水混合物中の溶液内に水を攪拌して入れることにより、本発明に従って用いられる色素を含有する粒子分散液(色素ラテックス)を調製する。

【0036】蒸留又は他の適した分離法、例えば透析もしくは限外濾過により、得られる分散液から溶媒を分離

する。

【0037】他の実施態様に従うと、水-混和性低沸点溶媒中の水に不溶性の色素の溶液を、まだNCO基を含有しているウレタンプレポリマーの溶液と合わせることができ、そうすると付加重合が色素の存在下で完結する。色素がイソシアナート反応性基を含有していない場合にこの実施態様を特に有利に用いることができる。

【0038】分散液の調製のために適した水-混和性有機溶媒は、イオノマー性生成物と色素の両方を溶解することができる溶媒である。そのような溶媒の例はアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、イソプロパノール、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、アセトニトリルである。

【0039】分散液の調製に用いられる色素の量は一般にイオン的に修飾されたポリマーに対して2～200重量%である。色素対ポリマーの好ましい重量比は1:20～1:1である。

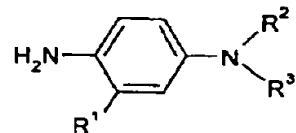
【0040】この方法は150nm未満の粒度を有する色素の分散液の調製を可能にする。平均粒度(直径)は好ましくは10～100nmの範囲内である。対照的に、通常のオイルフォーマーを用いて調製される分散液の粒子は明白にもっと大きい。

【0041】該配合法に適した水に不溶性の色素は、例えばRD 30 887(1989)、EP 0 495 406、US 5 362 882、EP 465 124から既知である。写真材料において酸化によりカラーカプラー及び現像薬から生成する色素は特に有利である。カラーカプラーはRD 37 254, part 4(1995), p. 288、RD 37 038, part II(1995), p. 80及びRD 38 957, part X, B(1996), p. 616から既知である。

【0042】適した現像薬は特にp-フェニレンジアミン誘導体である。式

【0043】

【化1】



の化合物が特に好ましい。

【0044】

【表1】

$R^1$	$R^2$	$R^3$
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -NH-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>3</sub> H

色素の他に適した光安定剤及び／又は酸化防止剤をラテックスに配合し、得られる画像の安定性をさらに向上させることもできる。

【0045】適した安定剤はo-、m-及びp-ジヒドロキシベンゼン類、ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロマン類、スピロインダン類、p-アルコキシフェノール類、立体障害のあるフェノール類、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類、アミノアニリン類、立体障害のあるアミン、エステル化又はエーテル化されたフェノール性ヒドロキシル基を有する誘導体あるいはアシリ化又はアルキル化された芳香族アミノ基を有する誘導体、金属錯体である。詳細な記載はRD 307 105 (1989), section VII, EP 246 766, 273 712, 304 067, 471 341, 524 540, 544 316, 544 3 17, 545 305, 585 679, 586 34 3, DE 42 09 346, 4320 444, 4 3 23 477及びUS 5 294 530, 5 278 039に示されている。

【0046】色素ラテックスをさらに界面活性化合物と組み合わせることができる。

【0047】例えばサボニンなどの天然の界面活性化合物と別に、用いられるのは主に合成界面活性化合物（界

面活性剤）：非イオン性界面活性剤、例えばアルキレンオキシド化合物、グリセロール化合物もしくはグリシドール化合物、カチオン性界面活性剤、例えば高級アルキルアミン、第4級アンモニウム塩、ビリジン化合物及び他の複素環式化合物、スルホニウム化合物もしくはホスホニウム化合物、酸基、例えばカルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステルもしくはリン酸エステル基を含有するアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、例えばアミノ酸及びアミノスルホン酸化合物ならびにアミノアルコールの硫酸もしくはリン酸エステルである。

【0048】さらに別の界面活性化合物はRD 308 119 (1989) 及びEP 314 425, 36 2 990, 549 496, US 4 839 26 2, 4 847 186, 4 916 054, 5 2 21 603, WO 90/12 782及びWO 9 2/15 554に記載されている。

【0049】アニオン性及び非イオン性界面活性化合物が好適に用いられ、非イオン性化合物が特に好適に用いられる。

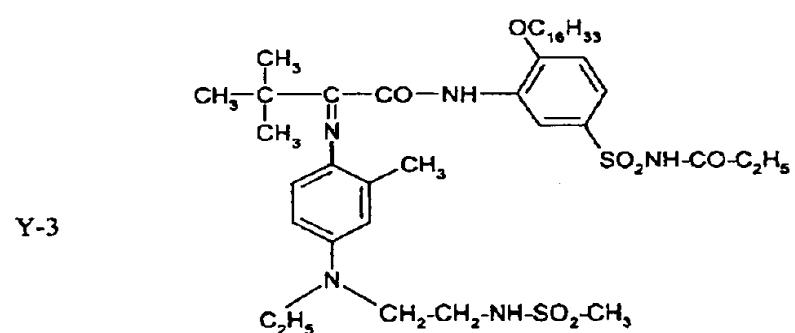
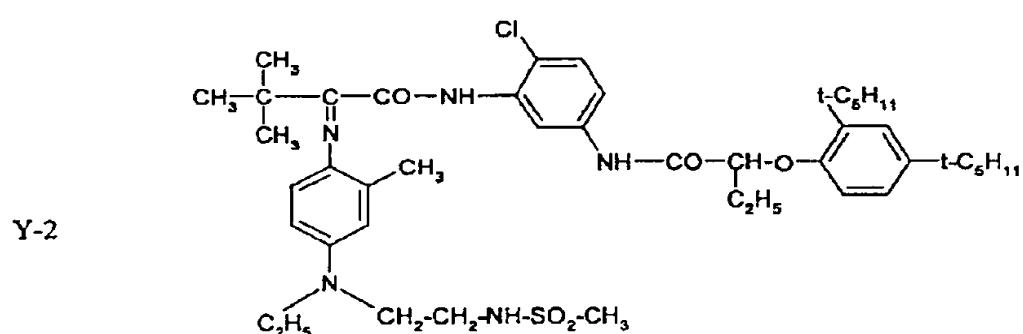
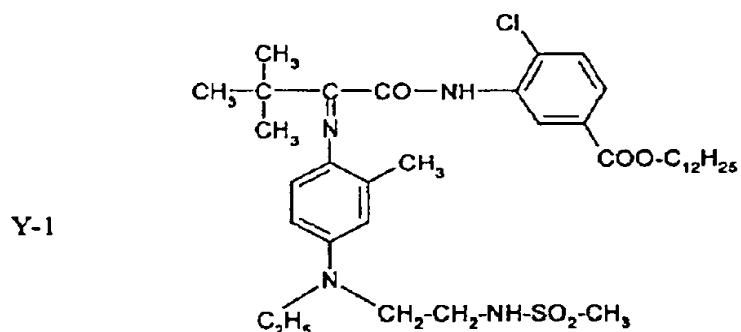
【0050】色素の例は(Y=イエロー色素; M=マゼンタ色素; C=シアン色素)

【0051】

【化2】

13

14

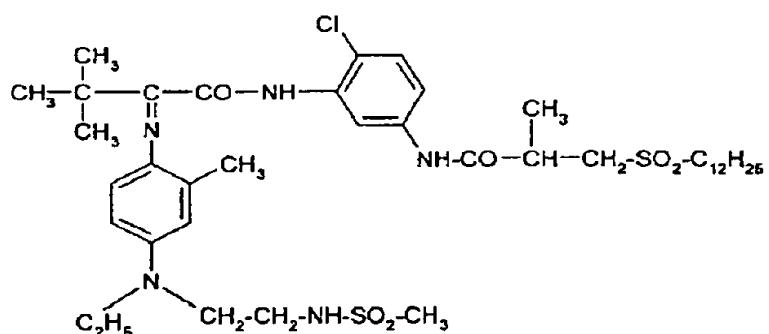


[0052]

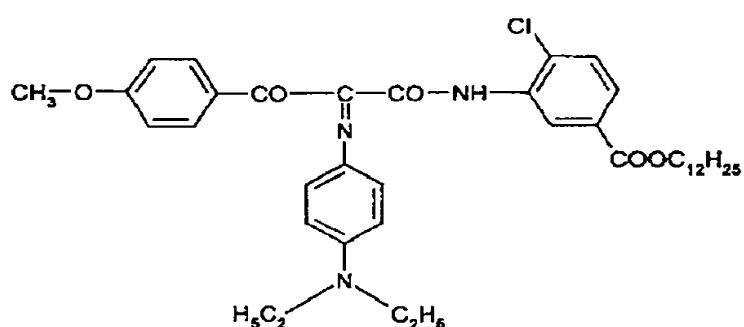
【化3】

15

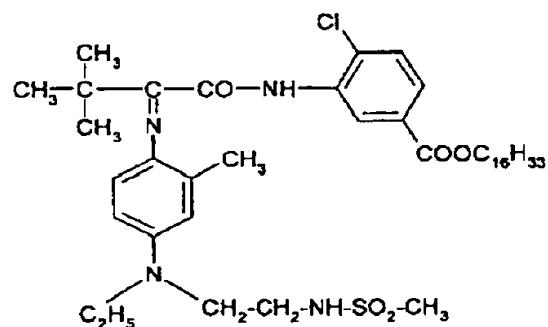
16



Y-5



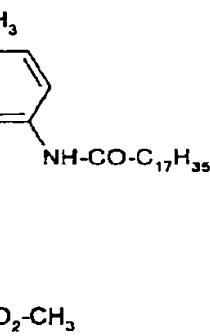
Y-6



【0053】

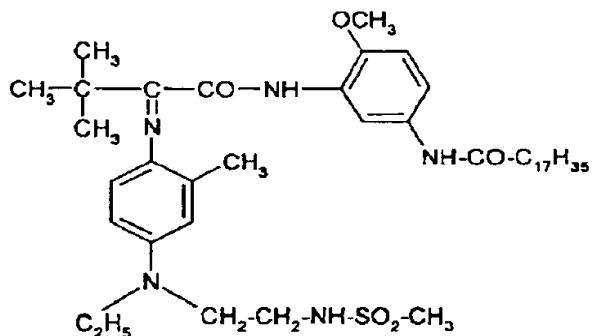
【化4】

17

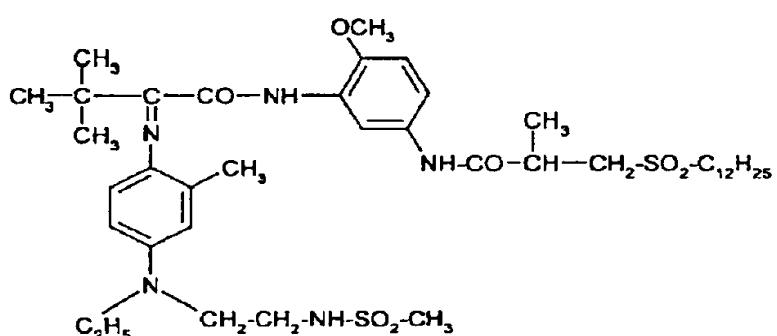


Y-7

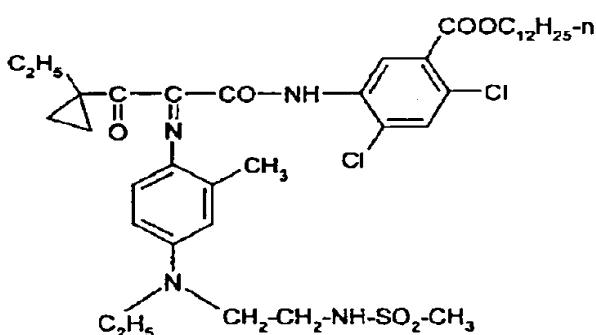
18



Y-8



Y-9



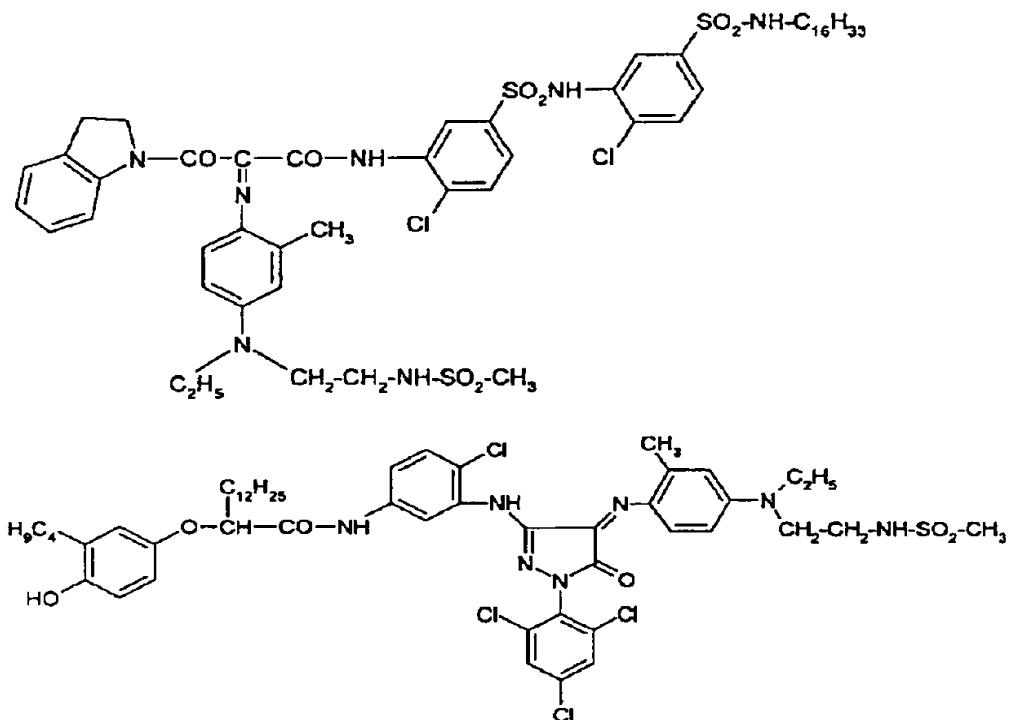
【 0 0 5 4 】

【 化 5 】

19

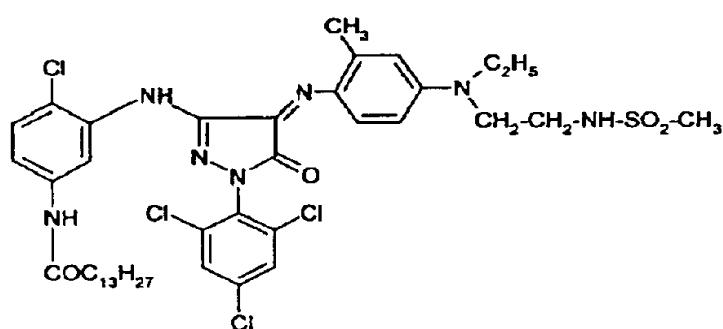
20

Y-10



M-1

M-2



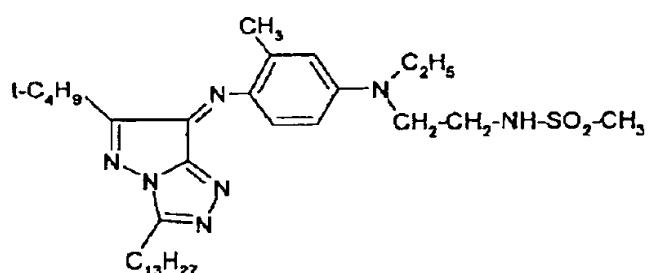
【0055】

【化6】

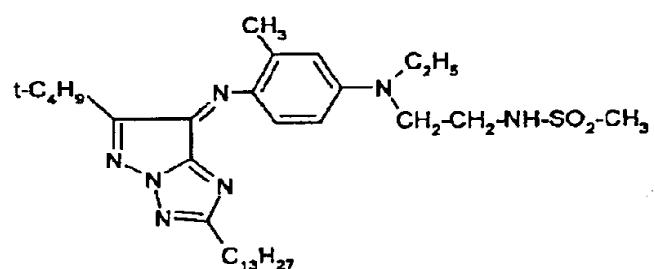
21

22

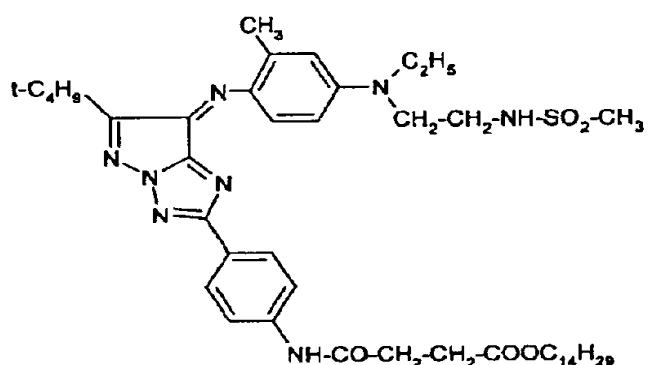
M-3



M-4



M-5

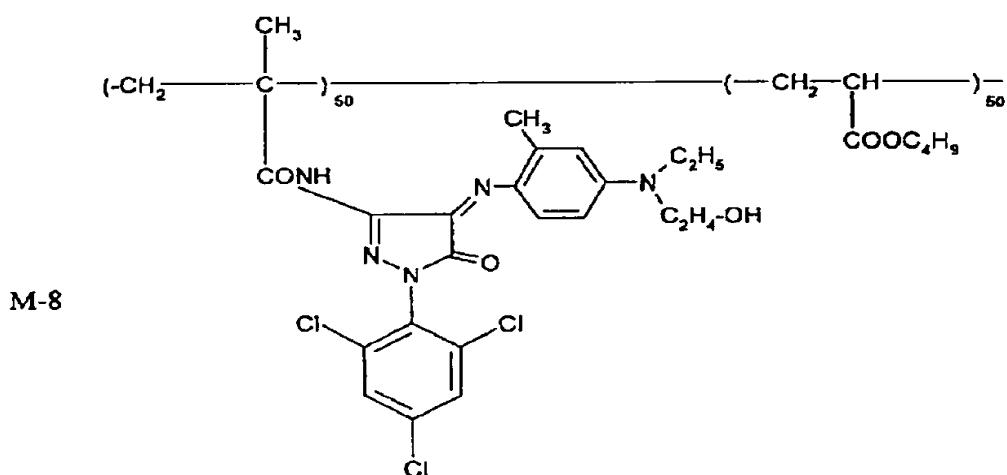
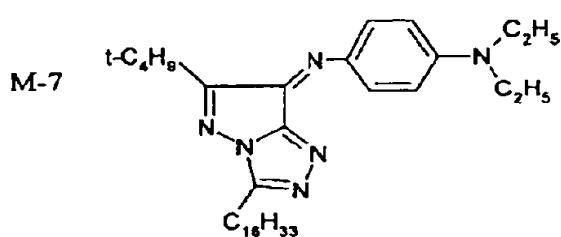
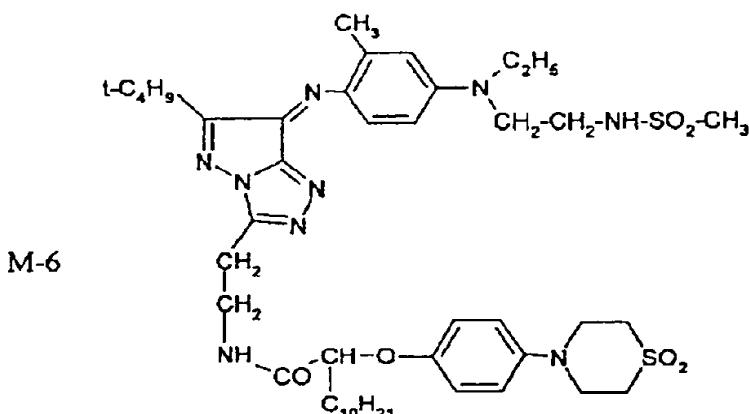


【0056】

【化7】

23

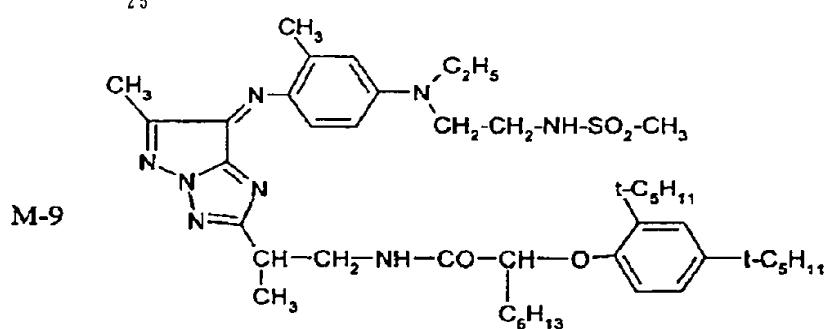
24



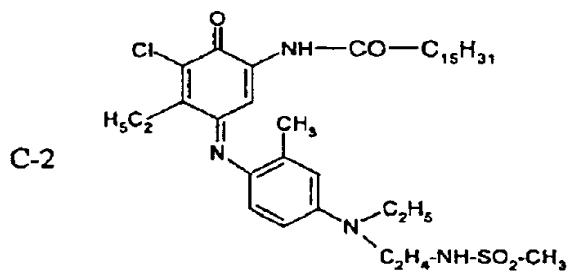
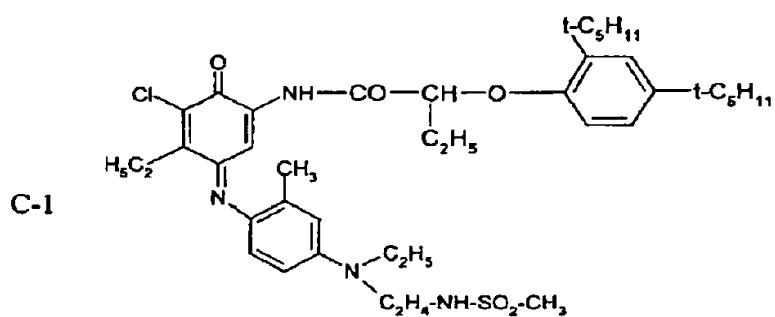
【0057】

【化8】

25

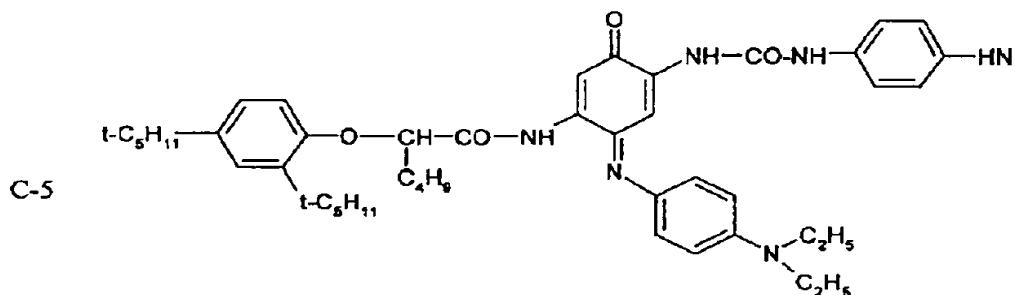
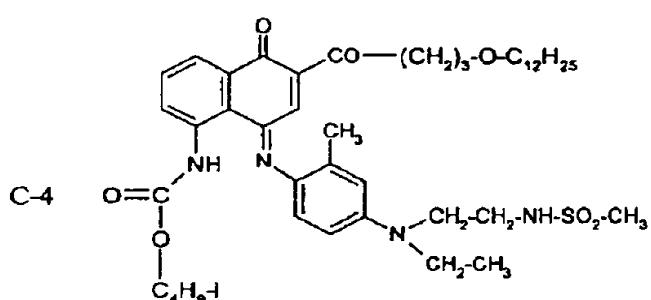
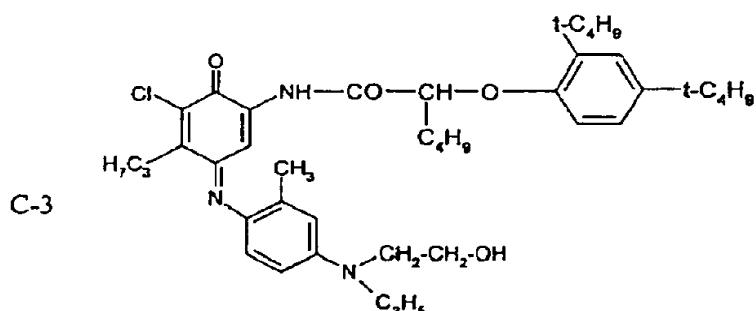


26

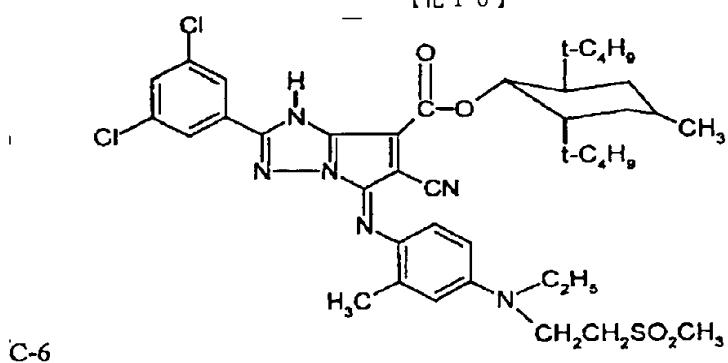


【 0 0 5 8 】

【 化 9 】



【0059】



である。

【0060】インキは高沸点の水に不溶性の溶媒を含有していることができる。高沸点溶媒は完成されたインキに対して0.01~5.0重量%の量で用いられる。0.

1~3.0重量%の範囲が特に好ましい。高沸点溶媒の例はフタル酸エステル、例えばフタル酸ジブチル、フタル

酸ジノニル、フタル酸ジエチルヘキシル、リン酸エステル、例えばリン酸トリクレシル、アジビン酸エステル、例えばアジビン酸ジオクチルエステル、エチレングリコール類、ジエチレングリコール類、トリエチレングリコール類、又部分的にエーテル化された2-ヒドロリジン、2-もしくは多価高沸点アルコールならびに1-40

℃より高温で沸騰する他の完全に水に混和性の溶媒である。配合法の後に生ずる色素／ポリマー分散液は10～2000 nm、好ましくは30～300 nmの粒度を有する。

【0061】好ましい実施態様の場合、イオン的に修飾された色素－配合ポリマーと別に、色素／ポリマー分散液は結合剤としてポリマー分散液もしくはポリマーラテックスを含有する。

#### 【0062】色素ラテックスの製造

##### 色素ラテックスFL-1

72.7 g のポリマーP-6を550 g のアセトンと合わせ、50℃に加熱し、80 g のアセトンに溶解された5.45 g の色素Y-1から調製される溶液と合わせる。15分後、220 g の水を滴下し、アセトンを真空蒸留により除去する。次いで配合されたラテックスを限外濾過により精製し、下記の固体含有率に濃縮する。以下のデータを有する色素ラテックスが得られた：

固体含有率：20%

平均粒度：95 nm

イオノマー／色素比：4：1

pH：7.0

##### 色素ラテックスFL-2

36.4 g のポリマーP-6を220 g のアセトンと共に50℃に加熱し、50 g のアセトン中の1.37 g の色素M-3及び0.137 g のフタル酸ジブチルから調製される溶液と一緒に攪拌する。次いで100 g の水を加え、アセトンを真空蒸留により除去する。次いで配合されたラテックスを限外濾過により精製し、下記の固体含有率に濃縮する。以下のデータを有する色素ラテックスが得られた：

固体含有率：20.5%

平均粒度：82 nm

イオノマー／色素比：8：1

pH：7.0

類似の方法でさらに別の色素ラテックスFL-3～FL-16を製造した（表1）。

#### 【0063】

#### 【表2】

表 1

色素 ラテックス	色素	イオノマー	イオノマー /色素比	添加物	重量% <sup>i)</sup>	粒度 nm	固体含有率 %
FL-3	Y-2	P-4	3:1	ST-1	70	84	19.8
FL-4	Y-6	P-4	3:1	TCP	30	98	21.3
FL-5	Y-3	P-5	6:1	ST-2	60	110	20.4
FL-6	Y-5	P-5	3:1	DBP	20	76	20.1
FL-7	M-1	P-6	4:1	ST-3	40	62	21.8
FL-8	M-4	P-6	4:1	DBP	20	85	20.7
FL-9	M-6	P-6	3:1	ST-4	30	91	19.3
FL-10	M-7	P-6	8:1	DBP	20	63	19.9
FL-11	M-5	P-2	2:1	TCP	10	74	20.5
FL-12	M-3	P-2	4:1	ST-5	30	80	20.7
FL-13	M-3	P-6	6:1	ST-4/ST-5	30/80	85	20.1
FL-14	C-1	P-6	3:1	ST-5	30	124	21.5
FL-15	C-2	P-6	4:1	DBP	20	68	20.0
FL-16	C-5	P-6	6:1	-	-	87	19.8

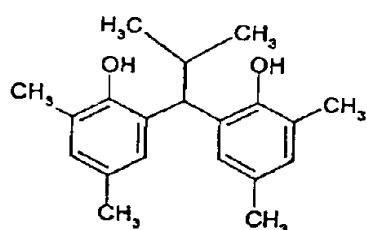
<sup>i)</sup> 色素に対して

色素ラテックスにおいて用いられた安定剤及び溶媒

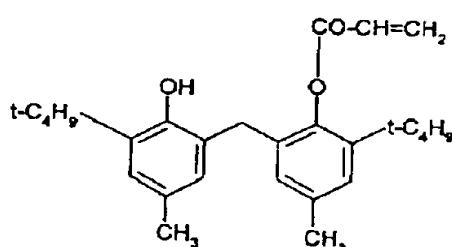
【化 1 1】

【0 0 6 4】

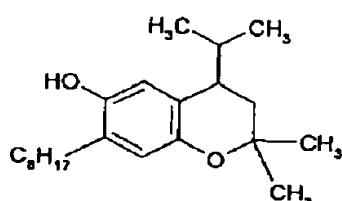
ST-1



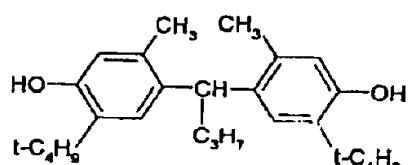
ST-2



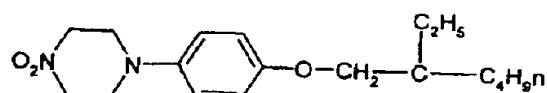
ST-3



ST-4



ST-5



TCP リン酸トリクレシル

DBP フタル酸ジブチル

【0065】

【実施例】実施例1

38. 5 ml のジエチレングリコール、1. 2 ml のエチレングリコールモノメチルエーテル、1 g のノニオン性ノニレンオキシポリグリシドールの 20 重量% 水溶液及び 60. 3 ml の脱イオン水を 100 ml の色素溶液 F L - 1 に連続して加える。混合物を超音波浴中で 10 分間攪拌し、遠心し、0. 45 μm の孔径のマイクロフィルターを通して濾過する。調整済みのマゼンタインキが得られる。

【0066】実施例2

40. 40. 2 ml のジエチレングリコール、0. 9 ml のエチレングリコールモノメチルエーテル、1 g のノニオン性ノニレンオキシポリグリシドールの 20 重量% 水溶液及び 62. 9 ml の脱イオン水を 100 ml の色素溶液 F L - 2 に連続して加える。混合物を超音波浴中で 10 分間攪拌し、遠心し、0. 45 μm の孔径のマイクロフィルターを通して濾過する。調整済みのマゼンタインキが得られる。

【0067】実施例3

37. 6 ml のジエチレングリコール、1. 5 ml のエチレングリコールモノメチルエーテル、1 g のノニオン

性ノニレンオキシボリグリシドールの20重量%水溶液及び61.9mlの脱イオン水を100mlの色素溶液FL-15に連続して加える。混合物を超音波浴中で10分間攪拌し、遠心し、0.45μmの孔径のマイクロフィルターを通して通過する。調整済みのシアンインキが得られる。

【0068】実施例4

50.4mlのFL-1、14.8mlのFL-2及び34.8mlのFL-15と一緒に激しく攪拌し、38.4mlのジエチレングリコール、1.3mlのエチレングリコールモノメチルエーテルならびに60.3mlの脱イオン水と連続して合わせる。混合物を超音波浴中で10分間攪拌し、試料をいずれかの可能なカラーキャスト(colour cast)に関して調べる。次いで混合物を遠心し、孔径が0.45μmのマイクロフィルターを通して通過する。調整済みのブラックインキが得られる。

【0069】実施例5

50.9mlのFL-3、15.1mlのFL-12及

び34.0mlのFL-14を用いる以外は実施例4と同じ。

【0070】試験：インキをそれぞれEpson Stylus 500インキカートリッジ中に入れる。標準的80g/m<sup>2</sup>紙上に360dpiの解像度で印刷を行う。それぞれの試験画像は10、25、50及び100%の色濃度において10×50mm<sup>2</sup>のカラーフィールド(colour fields)を含有する。

【0071】耐水性：15分の乾燥の後に、試験画像を25℃において脱イオン水中に0、2、1、5、10及び60分間沈め、色が流れ落ちた程度を鑑定することにより、評価を行う。等級付け：K、可視の流れ落ちなし；L、カラーフィールドの回りにわずかな余白；S、色の重大な流れ落ち。標準E：それぞれのEpson Stylus 500カラーインキの30%からの混合グレー(ファイル値(file value))。

【0072】

【表3】

時間	実施例1	2	3	4	5	E(標準)
0.2分	K	K	K	K	K	L
1分	K	K	K	K	K	S
5分	K	K	K	K	K	S
10分	K	K	K	K	K	S
60分	K	K	K	K	L	S

試験画像を40℃/95%相対湿度において3日間保存することにより、湿気に対する抵抗性をさらに調べた。この試験の間、実施例1～5においては変化が起らなかった。標準のEはすべてのカラーフィールドの回りに明白なカラーフリンジ(colour fringes)を示した。

【0073】乾燥：0、2及び5分後に1枚の標準的白

紙を印刷された試験画像の上に置き、次いでゴムローラーを用いて4kg/cm<sup>2</sup>で巻く。適用されたシート上への色の転移を評価する。標準Eは上記の通りである。等級付け：K、色の転移なし；L、わずかな色の転移；

S、色の重大な色の転移。

【0074】

【表4】

時間	実施例 1	2	3	4	5	E(標準)
0 分	K	K	K	K	L	S <sub>▲</sub>
2 分	K	K	K	K	K	S <sub>▲</sub>
5 分	K	K	K	K	K	S <sub>△△△</sub>

光堅牢性：試験画像を  $1.4 \times 10^4$  ルクスの光に 1  
0 / 10 秒の明／暗サイクルで暴露する。100% のフ  
ィールドにおける濃度の損失を測定する。標準 E は上記

の通りである。

【0075】

【表 5】

実施例	1	2	3	4	5	E(標準)
$\Delta D(\%)$	12	10	8	14	4	45

ブリード：すべてのプリンターのカラーカートリッジに上記のカラーインキ 1 ~ 3 を満たし、色が一緒に流れ落ちる程度を評価する。この目的で、それぞれの色のフィールドに第 2 の色の三角形が印刷されている特別な試験画像を印刷する（角 0°、45° 及び 90°）。ブリード

を 1（非常に優れた鮮鋭な色分解）から 5（非常に劣った鮮鋭でない色境界）まで等級付けする。

【0076】

【表 6】

三角形の 実施例	1	2	3	4
フィールドの 実施例	1	-	1	2
2	1	-	1	1
3	1	1	-	1
4	2	2	1	-

#### 実施例 6

色素溶液 F L - 1 (160 ml) を 40 ml のアセトンで希釈し、攪拌する。得られる溶液をカスケードキャスターを用いて 160 g/m<sup>2</sup> ゲージの板紙上に流延する。適用： 5 μm 湿潤。40 ℃ の温度で空気を用いて乾燥した後、片側に耐水性コーティングが設けられている黄色の板紙が得られる。

#### 【0077】実施例 7

10 μm ゲージのポリエステルフィルム上に流延を行う以外は実施例 6 と同様。

【0078】実施例 6 及び 7 の材料を 25 ℃ において脱イオン水中に 4 時間沈める。両方の場合に色の変化も剥離も起こらない。

#### 【0079】該材料を例えば包装の目的で用いることが

できる。本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

【0080】1. イオン的に修飾された色素配合ポリマーの粒子の分散液から成ることを特徴とするインキジェットインキ。

【0081】2. イオン的に修飾されたポリマーがイオノマー性付加重合もしくは重縮合生成物であることを特徴とする上記 1 項に記載のインキジェットインキ。

【0082】3. イオノマー性付加重合もしくは重縮合生成物の各 100 g が 4 ~ 180 ミリ当量のイオン性基もしくはイオン性基に転換可能な基を含有していることを特徴とする上記 2 項に記載のインキジェットインキ。

【0083】4. イオノマー性付加重合もしくは重縮合生成物がポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ホ

リウレア、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン又はポリエステルポリウレアであることを特徴とする上記2項に記載のインキジェットインキ。

【0084】5. イオン的修飾が $-SO_2$ 及び/又は $-COO$ 基を含むことを特徴とする上記1項に記載のインキジェットインキ。

【0085】6. イオン的に修飾されたポリマーに対して2~200重量%の量で色素を用いることを特徴とする上記1項に記載のインキジェットインキ。

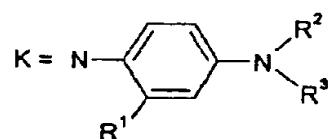
【0086】7. 分散粒子が150nm未満の平均粒度(直径)を有することを特徴とする上記1項に記載のインキジェットインキ。

【0087】8. 写真的カラーカプラー及びカラー写真現像薬から色素が生成することを特徴とする上記1項に記載のインキジェットインキ。

【0088】9. 色素が式

【0089】

【化12】



[式中、Kは写真的カラーカプラー、特にイエロー、シアン又はマゼンタカプラーの残基を意味し、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を意味し、R<sub>2</sub>は炭素数が1~4のアルキル基を意味し、R<sub>3</sub>は場合によりスルホ、ヒドロキシ、アルキルスルホニルアミノ又はアルコキシにより置換されていることができる炭素数が1~4のアルキル基を意味する]で示されるものであることを特徴とする上記1項に記載のインキジェットインキ。

【0090】10. イオン的に修飾された色素配合ポリマーの粒子の分散液でコーティングされた支持体材料。

フロントページの続き

(72)発明者 シュテファン・ヘルマン  
ドイツ53123ポン・フェルディナント  
-ボルシエーシュトラーセ40ア-